О РАСТВОРАХЪ.

В. Оствальда,

профессора лейпцигскаго университета.

(W. Ostwald: «Ueber Lösungen».—Humboldt, Naturwissenschaftliche Monatsschrift).

Переводъ съ нѣмецкаго съ примѣчаніями

Н. С. Дрентельна.

Съ рисунками въ текстѣ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія Шредера, Гороховая, 49.
1889.

КЪ РУССКОМУ ИЗДАНІЮ.

Статья В. Оствальда «О растворахъ», присланная авторомъ въ редакцію журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества, сперва была переведена мною по предложенію г. редактора для химическаго отдѣла журнала, а затѣмъ реферирована въ январскомъ собраніи преподавателей химіи въ Педагогическомъ Музеѣ. По постановленію собранія она выходитъ теперь отдѣльной брошюрой.

Статья знакомитъ въ популярной формѣ съ нѣкоторыми новѣйшими взглядами на природу растворовъ. Эти взгляды, проводя полную аналогію между состояніемъ веществъ въ разведенныхъ растворахъ и газообразнымъ состояніемъ, охватываютъ собою цѣлый рядъ любопытнѣйшихъ физико-химическихъ соотношеній. Чтеніе статьи, безъ всякаго сомнѣнія, можетъ возбудить въ нѣкоторыхъ читателяхъ интересъ къ тому отдѣлу химіи, который носитъ названіе «физической химіи». Въ этомъ отношеніи нельзя не указать на превосходную книгу В. Оствальда: «Lehrbuch der Allgemeinen Chemie», въ которой желающіе найдутъ подробное изложеніе основъ физической химіи.

Нѣкоторыя примѣчанія и ссылки къ русскому изданію сдѣланы мною въ намѣреніи облегчить пониманіе статьи болѣе обширному кругу читателей.

Февраль 1889. Н. Д.



О РАСТВОРАХЪ.

Уже въ теченіе нѣсколькихъ десятилѣтій въ наукѣ отъ времени до времени высказывалось убѣжденіе, что вещества въ разведенныхъ растворахъ находятся въ состояніи, сравнимомъ съ газообразнымъ. Недоставало однако ясныхъ указаній, въ какихъ именно отношеніяхъ это сходство имѣетъ мѣсто, и такимъ образомъ упомянутое замѣчаніе оставалось для науки безплоднымъ.

Лишь нѣсколько лѣтъ тому назадъ Ван-т-Гоффъ (J. H. van't Hoff) въ Амстердамѣ сдѣлалъ рѣшительный шагъ отъ неопредѣленной догадки къ точно формулированной теоріи и тѣмъ самымъ бросилъ яркій лучъ свѣта на область, которая, несмотря на неустанные труды изслѣдователей, оставалась темною и загадочною. Уже въ настоящее время, когда число изслѣдователей, усвоившихъ себѣ эти идеи, еще очень незначительно, можно сказать, что теорія растворовъ Ван-т-Гоффа обѣщаетъ больше разнообразныхъ и важныхъ слѣдствій, чѣмъ напр. дала знаменитая кинетическая теорія газовъ за все время ея существованія. Это утвержденіе можетъ показаться смѣлымъ; но нижеслѣдующія разсмотрѣнія докажутъ его справедливость.

Извѣстно, что газы обладаютъ свойствомъ заполнять безъ остатка каждое предоставленное имъ пространство и производятъ при этомъ на стѣнки сосуда давленіе, которое для данной массы газа обратно пропорціонально его объему. Что мы имѣемъ аналогичнаго этому въ растворахъ?

Если нальемъ въ сосудъ нѣкоторое количество раствора, напр. сахара, и поверхъ него — чистой воды, то послѣдняя

будетъ относиться къ растворенному сахару такъ, какъ пустое пространство — къ нѣкоторому количеству газа. Вещество тотчасъ приходитъ въ движенiе, стремясь распредѣлиться въ водѣ, и процессъ, который мы называемъ диффузiей, прекращается только тогда, когда сахаръ будетъ равномѣрно распредѣленъ во всей жидкости. Явленiе то же, что и въ газахъ, съ тѣмъ лишь различiемъ, что въ послѣднихъ выравниванiе достигается въ нѣсколько секундъ, тогда какъ въ растворахъ оно можетъ потребовать недѣль и мѣсяцевъ. Но это, очевидно, есть лишь различие мѣры, а не сущности.

Не имѣемъ-ли мы средства измѣрить силу, съ которою вещество стремится распространяться въ водѣ? Это, очевидно, удалось-бы, если-бы мы могли отдѣлить растворъ отъ воды помощью стѣнки, которая не пропускала-бы сахара, но пропускала-бы воду. Тогда распространенiю сахара поставлено было-бы препятствiе, и его стремленiе распространяться точно также сказалось-бы давленiемъ на эту «полупроницаемую» стѣнку, какъ стремленiе газовъ къ расширенiю выражается давленiемъ на стѣнки сосуда.

Средство дѣлать такiя полупроницаемыя стѣнки, безпрепятственно пропускающiя молекулы воды, но не молекулы многихъ растворенныхъ веществъ, было дѣйствительно указано Траубе и особенно Пфефферомъ (W. Pfeffer), который подвергъ подробному изслѣдованiю и явленiя, наблюдаемыя съ такими стѣнками. Если въ растворъ сѣрномѣдной соли осторожно опустить каплю раствора желѣзисто-синеродистаго калiя, то на поверхности касанiя растворовъ образуется пленка желѣзисто-синеродистой мѣди, пленка, которая пропускаетъ воду, но не пропускаетъ ни обѣихъ солей, ни многiя другiя вещества. Пфефферъ показалъ, какимъ образомъ можно приготовить внутри пористаго глинянаго сосуда такое молекулярное сито и удобно съ нимъ обращаться. Если сосудъ наполнить однопроцентнымъ растворомъ сахара, запереть его пробкой съ манометромъ и опустить въ чи-

стую воду, то снаружи въ него входитъ вода, давленiе изнутри возрастаетъ и, достигнувъ при 6,8° 504 миллиметровъ ртути, или 0,664 атмосферы, болѣе не измѣняется. Если искуственно повысить давленiе, то вода выходитъ изъ сосуда, пока прежнее давленiе не возстановится.

Это давленiе какъ разъ равно тому, какое произвело-бы тоже самое количество сахара, еслибъ сахаръ могъ находиться въ газообразномъ состоянiи при той-же температурѣ и занимая тотъ-же объемъ.

Легко вычислить это давленiе. Какъ извѣстно, разные газы производятъ одинаковое давленiе, когда въ равныхъ объемахъ содержатся такiя количества ихъ, которыя относятся другъ къ другу, какъ ихъ молекулярные вѣса [1]). Такъ какъ молекулярный вѣсъ сахара $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$, то сахаръ въ газообразномъ состоянiи произвелъ-бы такое давленiе, какъ въ $\frac{342}{2}$ разъ мѣньшее количество водорода (2 — молекулярный вѣсъ водорода). А такъ какъ одинъ литръ водорода при 0° и одной атмосферѣ давленiя вѣситъ 0,08956 гр., то легко вычислить, что соотвѣтствующее сахару количество водорода при 6,8° произвело-бы давленiе въ 505 мм. ртути, или 0,665 атмосферы [2]). Число это какъ нельзя лучше согласуется съ тѣмъ, которое найдено опытомъ.

Беря растворы другой концентрацiи, мы найдемъ соотвѣтственно высшiя или низшiя давленiя. Осмотическое давленiе пропорцiонально концентрацiи. А это то же, что законъ Бойля по отношенiю къ газамъ, ибо давленiе газа также пропорцiонально количеству его въ единицѣ объема, т. е. концентрацiи.

При различныхъ температурахъ и давленiе будетъ разное. Какъ извѣстно, для газовъ общее соотношенiе выражается формулой $PV = RT$, гдѣ P означаетъ давленiе, V — объемъ, T — абсолютную температуру, т. е. температуру, считаемую отъ — 273°C, а R — нѣкоторую постоянную. По

отношенію къ данному случаю уравненіе учитъ, что при постоянномъ объемѣ давленіе возрастаетъ пропорціонально абсолютной температурѣ. Въ точно такой-же зависимости, какъ показалъ Ван-т-Гоффъ на наблюденіяхъ Пфеффера, находится и осмотическое давленіе отъ температуры: второй законъ газовъ, законъ Гэ-Люссака, примѣнимъ и къ растворамъ. Приведенное тотчасъ уравненіе газообразнаго состоянія $PV = RT$, слѣдовательно, отвѣчаетъ и свойствамъ растворовъ, если только подъ P понимать осмотическое давленіе [3]).

Для газовъ мы имѣемъ еще третій законъ, законъ Авогадро: количества газовъ, относящіяся другъ къ другу, какъ ихъ молекулярные вѣса, занимаютъ при одинаковой температурѣ и одинаковомъ давленіи равные объемы. Примѣнительно къ уравненію $PV = RT$ законъ этотъ гласитъ, что если взять молекулярныя количества различныхъ газовъ, то постоянная R для всѣхъ газовъ будетъ одинакова [4]).

Законъ этотъ тоже примѣнимъ къ растворамъ. Осмотическія давленія, представляемыя различными растворенными веществами, одинаковы, когда количества ихъ въ растворѣ относятся, какъ ихъ молекулярные вѣса. Этотъ фактъ доказанъ именно по особому методу де-Фризомъ (de-Vries) *), который примѣнялъ перепонки изъ живыхъ клѣтокъ, обладающія тѣмъ-же свойствомъ, какъ пленки, полученныя путемъ осажденія.

Если припомнимъ, какое значеніе имѣютъ законы газовъ въ физикѣ и химіи, какой- важный шагъ впередъ, благодаря имъ, сдѣлала физика въ познаніи природы матеріи, на сколько они двинули химію развитіемъ понятія о молекулѣ, то составимъ себѣ нѣкоторое представленіе о важности теоріи растворовъ Ван-т-Гоффа. Упомянутые законы могутъ

*) Законъ этотъ непосредственно примѣняется только къ безразличнымъ веществамъ: не солеобразнымъ, кислымъ или основнымъ. Распространенная форма закона, обнимающая всѣ вещества, будетъ разобрана дальше.

быть распространены на все то безчисленное множество веществъ, которыя неизвѣстны въ газообразномъ состояніи, лишь-бы только ихъ можно было перевести въ растворъ. Въ особенности-же освѣщается вопросъ о молекулярныхъ вѣсахъ, который до сихъ поръ рѣшался только по отношенію къ летучимъ соединеніямъ: теперь онъ находитъ отвѣтъ по отношенію ко всѣмъ растворимымъ соединеніямъ.

Изъ законовъ осмотическаго давленія можно вывести аналогичные законы по отношенію къ явленіямъ, которыя, повидимому, не имѣютъ съ предъидущими ничего общаго. И это практически очень важно, ибо осмотическія явленія трудно поддаются точному измѣренію и требуютъ крайне искуснаго и терпѣливаго наблюдателя. Но методъ тогда лишь можетъ сдѣлаться общепримѣнимымъ, когда въ этомъ послѣднемъ отношеніи онъ не требуетъ многаго.

Прежде всего, съ осмотическими явленіями связано вліяніе растворенныхъ веществъ на давленіе пара растворителя. Вліяніе это обыкновенно сказывается въ томъ обстоятельствѣ, что растворы закипаютъ при высшей температурѣ, нежели чистая жидкость. Такъ какъ кипѣніе начинается тогда, когда давленіе пара жидкости сравнялось съ атмосфернымъ, то отсюда слѣдуетъ, что при равныхъ температурахъ растворы показываютъ низшее давленіе паровъ, чѣмъ чистый растворитель.

Теперь, чтобы связать это явленіе съ явленіемъ осмотическаго давленія, представимъ себѣ Пфefферову ячейку (Zelle) съ вышеупомянутымъ однопроцентнымъ растворомъ сахара, которая опущена въ чистую воду и снабжена манометромъ съ тѣмъ-же сахарнымъ растворомъ (рис. 1). Этотъ растворъ будетъ стоять въ манометрѣ въ 13,6 разъ выше, чѣмъ ртуть, потому что послѣдняя въ 13,6 разъ тяжелѣе, — т. е. достигнетъ высоты 688 см., или почти 7 метровъ. Для простоты, пусть все находится въ безвоздушномъ пространствѣ. Когда равновѣсіе установится, мы будемъ имѣть въ a чистую водяную поверхность, въ b — по-

верхность сахарнаго раствора, а все окружающее пространство будетъ насыщено водянымъ паромъ.

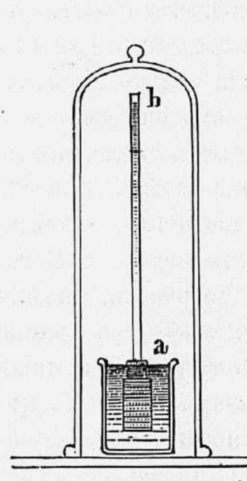


Рис. 1.

Но давленіе этого пара въ a и въ b неодинаково, подобно тому, какъ неодинаково давленіе атмосферы у подножья и на вершинѣ горы: въ b давленіе водяного пара, исходящаго изъ a, меньше на такую величину, какая отвѣчаетъ вѣсу столба пара между a и b. Теперь, если-бы растворъ при b обладалъ тѣмъже давленіемъ пара, какъ чистая вода при a, то въ b постоянно образовался-бы паръ, который опускался-бы къ a и здѣсь сгущался-бы въ жидкость; съ другой стороны, въ ячейку снизу постоянно проникала-бы вода взамѣнъ испарившейся. Мы имѣли-бы, слѣдовательно, постоянный круговоротъ, нѣкоторое perpetuum mobile. Одно же изъ самыхъ плодотворныхъ вспомогательныхъ средствъ въ наукѣ есть сведеніе вопроса къ этому пункту. Ибо, такъ какъ perpetuum mobile вообще невозможно, то условія всякаго состоянія равновѣсія должны быть таковы, чтобы возможность perpetuum mobile была исключена.

Мы видѣли, что произошло-бы perpetuum mobile, если-бы давленіе въ b равнялось давленію въ a. Если-же предположить, что оно гораздо меньше, чѣмъ въ a, то паръ въ b сталъ-бы сжижаться. Тогда давленіе въ манометрѣ начало-бы возрастать, и чрезъ стѣнки ячейки стала-бы выходить наружу вода. Слѣдовательно, и въ этомъ случаѣ возможно было-бы perpetuum mobile. Оно будетъ обойдено только въ томъ случаѣ, когда давленіе въ b меньше, чѣмъ въ a, какъ разъ на величину, отвѣчающую вѣсу столба водяного пара между a и b. Такимъ образомъ, мы получаемъ вполнѣ достовѣрный методъ, безъ всякаго непосредственнаго измѣренія, опредѣлять давленіе паровъ какого-либо раствора, если знаемъ давленіе паровъ растворителя и составъ раствора. Обратно, изъ наблюденныхъ измѣненій въ давленіи пара мы можемъ сдѣлать заключенія объ осмотическомъ давленіи, и такъ какъ наблюденія надъ давленіемъ паровъ производятся гораздо легче, нежели надъ осмотическимъ давленіемъ, то мы имѣемъ здѣсь чрезвычайно удобный способъ рѣшенія этого рода вопросовъ.

Вышеприведенное соображеніе позволяетъ намъ примѣнить законы осмотическаго давленія къ пониженію давленія пара. Пониженіе будетъ, слѣдовательно, пропорціонально концентраціи и, кромѣ того, будетъ одинаково для эквимолекулярныхъ растворовъ (т. е. для растворовъ, содержащихъ на равныя количества растворителя такія количества различныхъ веществъ, которыя относятся, какъ ихъ молекулярные вѣса).

Это вполнѣ подтверждается опытомъ. Рауль (F. M. Raoult) нашелъ только что названные законы эмпирически изъ своихъ опытовъ помимо теоріи Къ тому-же выводу пришли Вант-Гоффъ и Планкъ, примѣнивъ къ растворамъ законы механической теоріи тепла. Послѣдній далъ закону простѣйшую и наиболѣе общую форму: если N будетъ число молекулъ растворителя, n — растворенная вещества (достаточно знать отношеніе между числами) и если, кромѣ того, P означаетъ давленіе паровъ растворителя, а p — раствора, то для любого вещества и любой температуры мы имѣемъ зависимость

$$\frac{n}{N+n} = \frac{P-p}{P},$$

т. е. пониженіе давленія паровъ относится къ давленію паровъ растворителя, какъ число молекулъ растворенная вещества — къ общему числу молекулъ. Такъ какъ n и N можно замѣнить частными $\frac{g}{m}$ и $\frac{G}{M}$, въ которыхъ g и m означаютъ абсолютный и молекулярный вѣса растворенная вещества, а G и M — соотвѣтствую-

щія величины для растворителя, то, слѣдовательно, изъ наблюденій надъ пониженіемъ давленія пара мы можемъ опредѣлять неизвѣстные молекулярные вѣса.

Отъ явленій, наблюдаемыхъ надъ давленіемъ пара, можно перейти, опять съ помощью положенія о perpetuum mobile, къ новой группѣ явленій и установить для нихъ аналогичные законы. Мы разумѣемъ явленія замерзанія растворовъ. Уже въ прошедшемъ столѣтіи Благденъ нашелъ, главнымъ образомъ по отношенію къ водѣ, что растворенныя вещества понижаютъ температуру растворителя пропорціонально ихъ содержанію въ растворѣ; тотъ-же законъ впослѣдствіи вторично открытъ Рюдорффомъ. Къ этому де-Коппе (de-Coppet) присоединилъ положеніе, что эквивалентныя количества сходственныхъ солей производятъ одинаковое пониженіе точки замерзанія, а Рауль доказалъ, что этому закону слѣдуютъ эквимолекулярные растворы различнѣйшихъ веществъ, причемъ распространилъ его и на нѣкоторые другіе растворители, т. е. показалъ его всеобщую приложимость. Теоретическое же объясненіе закона было дано Гульдбергомъ.

Какъ извѣстно, ледъ и вода при 0° имѣютъ одно и то же давленіе пара. При болѣе низкихъ температурахъ вода также можетъ оставаться жидкою, въ переохлажденномъ состояніи, но не въ присутствіи льда: какъ только она приходитъ со льдомъ въ соприкосновеніе, она затвердѣваетъ. Механическая теорія теплоты учитъ — и это подтверждено новѣйшими наблюденіями — что переохлажденная вода обладаетъ бо́льшимъ давленіемъ пара, чѣмъ ледъ при той-же температурѣ; разница возрастаетъ почти пропорціонально удаленію отъ 0°. Если отложимъ температуры въ горизонтальномъ направленіи, а давленія пара въ вертикальномъ, то получимъ приложенный чертежъ (рис. 2): *ww* — кривая, изображающая давленіе паровъ воды въ зависимости отъ температуры, а *e* — соотвѣтственная кривая для льда.

Но водный растворъ имѣетъ низшее давленіе пара,

нежели чистая вода; притомъ къ разведеннымъ растворамъ примѣняется законъ, по которому отношеніе между давленіями паровъ раствора и воды не зависитъ отъ температуры. Слѣдовательно, для раствора мы будемъ имѣть кривую вида *ll*, которая будетъ всегда лежать ниже кривой для воды, но должна будетъ пересѣчь кривую льда въ ка-

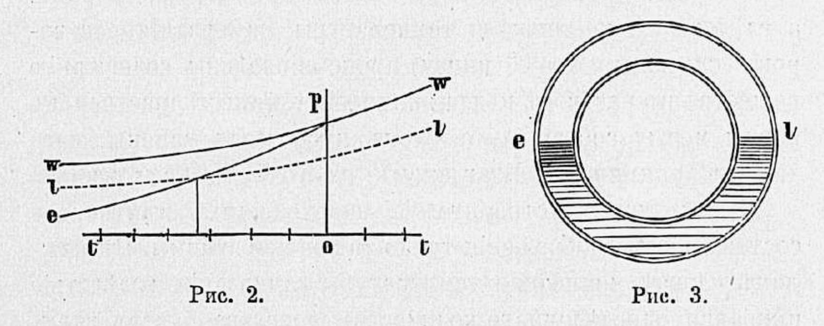


Рис. 2. Рис. 3.

кой-либо точкѣ ниже 0°. Можно доказать, что та температура, которую мы найдемъ, опустивъ изъ точки пересѣченія перпендикуляръ на ось температуръ, и будетъ именно температурой замерзанія раствора.

Для этого представимъ себѣ кольцеобразный сосудъ (рис. 3), частью наполненный растворомъ. Пусть слѣва выдѣлился ледяной слой, сполна покрывающій жидкость. Такъ какъ точка замерзанія раствора есть та точка, при которой растворъ и ледъ могутъ существовать совмѣстно (изъ растворовъ тоже выдѣляется чистый ледъ), то мы должны поставить условіемъ, чтобы вся система находилась въ равновѣсіи. Если-бы однако давленіе пара въ *e* и *l* было различно, то начался бы непрерывный переходъ пара со стороны бо́льшаго давленія на сторону мѐньшаго, и мы снова имѣли-бы случай perpetuum mobile. Поэтому давленіе пара въ *e* и *l* необходимо должно быть одинаково, и точкою замерзанія раствора будетъ, какъ видимъ, та точка, при которой давленія паровъ раствора и льда равны.

Для слабыхъ растворовъ, которые затвердѣваютъ только

немногимъ ниже 0°, можно принять соотвѣтствующія части кривыхъ давленія пара за прямыя линіи. Но такъ какъ, согласно законамъ, найденнымъ выше для давленія пара растворовъ, разстоянія между кривыми растворовъ и воды пропорціональны содержанію вещества въ растворѣ, а для эквимолекулярныхъ растворовъ одинаковы, то и разстоянія, на которыхъ кривая льда пересѣкается кривыми растворовъ, а слѣдовательно также и температуры замерзанія растворовъ (считаемыя отъ 0° книзу) пропорціональны содержанію вещества въ растворѣ и для эквимолекулярныхъ растворовъ равны между собою. А въ этомъ и состоятъ законы, найденные эмпирически Благденомъ, де-Коппе и Раулемъ.

Для другихъ растворителей, переходящихъ въ твердое состояніе, эти соображенія точно также приложимы. Въ каждомъ случаѣ пониженіе температуры замерзанія вслѣдствіе прибавки опредѣленнаго количества вещества будетъ зависѣть отъ величины угла между кривыми, отвѣчающими давленію пара растворителя въ жидкомъ и твердомъ состояніи. Если уголъ великъ, то пониженіе мало — и наоборотъ. Механическая теорія теплоты учитъ, что этотъ уголъ находится въ простой зависимости отъ скрытой теплоты плавленія растворителя, а именно, приблизительно пропорціоналенъ ей. Поэтому пониженіе температуры замерзанія, когда одно и то-же вещество растворяютъ въ различныхъ растворителяхъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, будетъ обратно пропорціонально теплотѣ плавленія. Ван-т-Гоффъ термодинамическимъ путемъ вывелъ точное выраженіе, а именно

$$t = 0{,}02\,\frac{T^2}{W},$$

гдѣ t есть пониженіе температуры замерзанія для раствора, содержащаго на 100 молекулъ растворителя одну молекулу растворенного вещества, T — температура замерзанія растворителя по абсолютному счету, а W — отнесенная къ молекулярному вѣсу скрытая теплота его плавленія [5]).

Эта формула тоже какъ нельзя лучше оправдывается опытомъ; такъ Ван-т-Гоффъ, вычисляя по ней изъ данныхъ Рауля надъ точками замерзанія нѣкоторыхъ растворовъ въ бромистомъ этиленѣ теплоту плавленія послѣдняго, нашелъ ее равною 13 калоріямъ на граммъ, а послѣдующіе опыты Петтерсона дали 12,94.

Какъ осмотическое давленіе и давленіе пара растворовъ даютъ намъ средства опредѣлять неизвѣстные еще молекулярные вѣса, такъ точно для этой цѣли можетъ служить измѣреніе пониженія точки замерзанія. Этого рода опыты производятся очень легко, гораздо легче напр., чѣмъ опредѣленіе плотности пара, и химикъ-изслѣдователь имѣетъ здѣсь поэтому чрезвычайно удобное средство для быстраго сужденія о молекулярномъ вѣсѣ новооткрытыхъ соединеній. И въ самомъ дѣлѣ, въ послѣднее время находится все болѣе и болѣе химиковъ, которые пользуются этимъ практическимъ слѣдствіемъ теоріи растворовъ, хотя къ самой теоріи они еще относятся равнодушно или даже отрицательно. Однако подобнаго рода практическія соотношенія уже издавна служили лучшими мостками, которые вели химиковъ, съ ихъ традиціонною ненавистью къ математическимъ объясненіямъ, въ эти столь мало извѣстныя и столь охотно избѣгаемыя области.

Одинаковость законовъ осмотическаго давленія, уменьшенія давленія пара и пониженія точки замерзанія ведетъ къ вопросу: не подчиняются-ли подобнымъ-же законамъ и нѣкоторыя другія явленія? Такихъ явленій пока еще неизвѣстно. Но можно сказать вообще, что тѣмъ-же законамъ долженъ подчиняться всякій процессъ, при которомъ растворитель можетъ быть въ какой-либо формѣ отнятъ обратимымъ образомъ отъ раствора. Ибо подобные случаи всегда приводятся къ условіямъ равновѣсія между такими величинами, которыя съ несомнѣнностью опредѣляются помощью положенія о perpetuum mobile.

До сихъ поръ мы говорили только о подтвержденіяхъ

теоріи растворовъ. Нельзя однако умолчать о томъ, что теорія уже при самомъ ея возникновеніи натолкнулась на трудность, которую не сразу удалось преодолѣть. Трудность встрѣтилась именно въ отношеніи наиболѣе извѣстныхъ веществъ — солей, щелочей и сильныхъ неорганическихъ кислотъ: она состояла въ томъ, что осмотическое давленіе. а вмѣстѣ съ нимъ пониженіе давленія пара и точки замерзанія у водныхъ растворовъ этихъ веществъ оказывались гораздо больше, чѣмъ слѣдовало-бы теоріи. Это заставило Ван-т-Гоффа писать равенство $PV=RT$ для этихъ веществъ въ формѣ $PV=iRT$ гдѣ i — коэффиціентъ, который для индифферентныхъ веществъ равенъ 1, а для упомянутыхъ выше можетъ принимать бо́льшія значенія: 2, 3 и даже 4. Онъ показалъ, что значеніе коэффиціента выходитъ одинаковымъ для одного и того-же вещества по различнымъ методамъ, но не высказался относительно физическаго или химическаго значенія этого коэффиціента.

Надо признаться, что это обстоятельство отнимало значительную долю прелести у теоріи, въ остальныхъ отношеніяхъ столь прекрасной. Однако хорошая теорія побѣждаетъ подобныя трудности, и въ данномъ случаѣ плодотворность теоріи растворовъ какъ нельзя лучше выказалась на этой трудности тѣмъ, что бывшее темнымъ вначалѣ стало потомъ самой блестящею частью теоріи.

Еще не такъ давно въ исторіи развитія молекулярной теоріи встрѣтилась подобная трудность, которая затѣмъ была побѣдоносно преодолѣна. Я разумѣю вопросъ о «ненормальныхъ плотностяхъ паровъ». Законъ Авогадро, по которому въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ при одинаковыхъ условіяхъ содержится одинаковое число молекулъ, казалось, представлялъ исключенія въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ, напр. при амміачныхъ соляхъ. Плотность ихъ паровъ оказывалась вдвое меньше той, какая слѣдовала по теоріи. Но вскорѣ удалось доказать, что пары, плотность которыхъ измѣрялась, вовсе не были парами самихъ

амміачныхъ солей, а продуктовъ ихъ разложенія: происходила диссоціація. Совершенно подобный случай мы имѣемъ въ растворахъ солей и другихъ названныхъ выше веществъ; они относятся такъ, какъ будто вмѣсто того числа молекулъ, какое отвѣчаетъ формулѣ, мы имѣли вдвое, втрое и вообще въ нѣсколько разъ бо́льшее число молекулъ. Планкъ тотчасъ вывелъ отсюда заключеніе, что эти вещества диссоціированы въ растворахъ; однако на такое утвержденіе, идущее отъ физика, его коллеги-химики отвѣчали сперва лишь недовѣрчивымъ покачиваніемъ головы.

Прослѣдивъ рядъ идей, пройденныхъ при созданіи теоріи растворовъ Ван-т-Гоффа, до этого критическаго пункта, мы должны теперь обратиться къ другому ряду, который, повидимому, не имѣетъ съ теоріей ничего общаго. Дѣло идетъ объ отношеніи между химическими и электрическими явленіями. Мы знаемъ, что многія вещества разлагаются гальваническимъ токомъ на двѣ составныя части, іоны; такія вещества называются электролитами. Другія, напротивъ, вовсе не пропускаютъ тока и потому не подвергаются электролизу. Въ чемъ причина этого различія, и какова должна быть природа вещества, чтобы оно было электролитомъ?

Мы обязаны Гитторфу неоднократнымъ и настойчивымъ указаніемъ на то, что фактъ электрической проводимости тѣснѣйшимъ образомъ связанъ со способностью вещества реагировать, съ его реагирующею способностью (Reaktionsfähigkeit). Вещества, реагирующія легко и скоро, проводятъ электричество, и наоборотъ. Однако въ то время, когда Гитторфъ производилъ свои опыты, знаніе законовъ химическаго сродства находилось еще въ совершенно зачаточномъ состояніи, и онъ долженъ былъ ограничиться только указаніемъ на общую аналогію явленій.

Въ новѣйшее время за ту-же мысль взялся Арреніусъ (S. Arrhenius), который и развилъ ее въ высшей степени плодотворнымъ образомъ. Арреніусъ показалъ, основываясь на представленіяхъ Вильямсона и Клаузіуса о природѣ хи-

мическихъ процессовъ и электропроводимости, какимъ образомъ оба явленія зависятъ отъ одного и того-же обстоятельства, именно отъ большей или меньшей легкости, съ какою разсматриваемыя вещества обмѣниваются іонами. Прежде же я показалъ цѣлымъ рядомъ изслѣдованій, что вещества, одаренные значительною способностью къ химическимъ реакціямъ, особенно кислоты, производятъ дѣйствіе, мѣра котораго выражается нѣкоторыми численными величинами, названными мною коэффиціентами сродства. Природою процесса, вызываемаго кислотами, опредѣляется такимъ образомъ нѣкоторый постоянный факторъ, одинаковый для всѣхъ кислотъ. Вообще-же кислота, которая оказалась въ какой либо реакціи напр. вдвое сильнѣе другой, окажется и во всякой иной реакціи въ два раза сильнѣе второй кислоты [6]).

Аррениусъ доказалъ въ самомъ дѣлѣ, что найденные мною коэффиціенты химическаго сродства кислотъ пропорціональны ихъ электропроводимостямъ по измѣреніямъ Кольрауша. Главная мысль электрической теоріи химическаго сродства, построенной на этомъ основаніи Аррениусомъ, конечно, была уже достаточно упрочена; но при дальнѣйшей разработкѣ теоріи встрѣтились затрудненія.

Оказалось, что у сильныхъ кислотъ, каковы соляная, азотная и т. д., электропроводимость, также какъ и реагирующая способность измѣняются съ разведеніемъ раствора только такъ, какъ и можно было предвидѣть изъ уменьшенія концентраціи; коэффиціенты обоихъ свойствъ, освобожденные отъ вліянія возрастающаго объема, оставались почти постоянными и имѣли притомъ почти одинаковое значеніе для различныхъ кислотъ. Другое дѣло со слабыми кислотами. Коэффиціенты, освобожденные отъ вліянія возрастающаго объема, сильно увеличивались съ разбавленіемъ раствора и показывали при этомъ такой ходъ, что предѣльная величина, къ которой они стремились, была того-же порядка, какъ и для сильныхъ кислотъ.

Аррениусъ далъ этимъ фактамъ слѣдующее толкованіе.

Каждое способное къ химическимъ реакціямъ и электропроводящее вещество состоитъ при данныхъ условіяхъ изъ активныхъ молекулъ, которыя однѣ участвуютъ въ процессѣ обмѣна іонъ, и неактивныхъ, не принимающихъ въ немъ никакого участія. Разбавленіе раствора увеличиваетъ число активныхъ молекулъ на счетъ неактивныхъ. У хлористоводородной кислоты и подобныхъ ей веществъ уже при умѣренномъ разбавленіи почти всѣ молекулы активны; поэтому-то реагирующая способность и проводимость не измѣняются съ дальнѣйшимъ разбавленіемъ раствора. Напротивъ, вещества вродѣ уксусной кислоты содержатъ въ крѣпкихъ растворахъ лишь очень немного активныхъ молекулъ, вслѣдствіе чего и обмѣнъ іонъ у нихъ незначителенъ; по мѣрѣ того, какъ съ разбавленіемъ число активныхъ молекулъ возрастаетъ, увеличивается и способность реагировать. Наконецъ, изъ того обстоятельства, что предѣльное значеніе почти одинаково для всѣхъ кислотъ, Аррениусъ дѣлаетъ заключеніе, что всѣ кислоты въ сущности почти одинаково сильны; весьма различное проявленіе реагирующей способности происходитъ именно лишь отъ того, что число активныхъ молекулъ при конечномъ разведеніи раствора столь различно у разныхъ кислотъ.

Такой способъ представлять себѣ фактическія соотношенія имѣетъ много выгодъ; въ немъ былъ только одинъ, правда, очень чувствительный недостатокъ: неизвѣстно было, въ чемъ собственно различіе между активными и неактивными молекулами. Догадки Аррениуса, высказанныя въ его прежнихъ статьяхъ, были мало удовлетворительны, и построеніе столь многообѣщавшей новой электрохимической теоріи пріостановилось, хотя я тѣмъ временемъ нашелъ много дальнѣйшихъ подтвержденій тѣснаго параллелизма между реагирующею способностью и проводимостью, параллелизма, простиравшагося до всевозможнѣйшихъ частностей.

Здѣсь именно соединяются между собою оба ряда идей, теорія растворовъ и электрохимическая теорія, подобно

двумъ потокамъ, которые общими силами побѣждаютъ встрѣтившееся имъ препятствіе, чтобы тѣмъ сильнѣе и величественнѣе продолжать свое теченіе. Разгадка была найдена Арреніусомъ въ идеѣ электролитической диссоціаціи.

Для объясненія фактовъ электрической проводимости Клаузіусъ уже давно сдѣлалъ предположеніе, что молекулы проводящаго соединенія могутъ вслѣдствіе взаимныхъ столкновеній тамъ и сямъ временно раздѣляться на свои іоны, которые затѣмъ соединяются съ противоположными іонами другихъ молекулъ и такимъ образомъ обусловливаютъ обмѣнъ и переносъ электричества. Однако, дѣлая уступку химикамъ, считавшимъ, что элементы такихъ соединеній, какъ хлористый калій или сѣрная кислота, связаны между собою самыми сильными средствами, Клаузіусъ допустилъ раздѣленіе на іоны только для немногихъ отдѣльныхъ молекулъ, и то лишь временное.

Арреніусъ же указалъ, что вещества, которыя по теоріи Ванъ-т-Гоффа обладаютъ коэффиціентомъ i — т. е. относятся такъ, какъ будто ихъ растворы содержали больше молекулъ, чѣмъ отвѣчаетъ формулѣ — являются какъ разъ тѣми, которыя проводятъ токъ электролитически. Обѣ группы вполнѣ совпадаютъ, и свойства ихъ совершенно удовлетворительно объясняются, если допустить, что электролиты существуютъ въ растворахъ не какъ молекулы, а частью какъ іоны.

Этимъ прежде всего дается наглядное объясненіе понятію объ активныхъ и неактивныхъ молекулахъ. Активны тѣ молекулы, которыя раздѣлены на іоны, неактивны — тѣ, которыя еще не распались. Только первыя, благодаря подвижности іонъ, могутъ переносить электричество. Послѣднее обстоятельство сейчасъ даетъ намъ средство находить для даннаго раствора какого-либо вещества ту дробную часть общаго числа молекулъ, которая активна, или диссоціирована. Именно, если найти предѣльное значеніе, къ которому стремится проводимость вещества при неограниченномъ разбавленіи раствора и, слѣдовательно, при полной диссоціаціи, то проводимость вещества въ какомъ-либо данномъ растворѣ будетъ относиться къ предѣльному ея значенію, какъ число диссоціированныхъ молекулъ въ растворѣ къ общему числу молекулъ.

Если x будетъ эта дробная часть, то въ растворѣ, вмѣсто N цѣльныхъ молекулъ, будетъ содержаться $(1-x)N$ неразложившихся и nxN разложенныхъ молекулъ, гдѣ n представляетъ число іонъ, на которое распадается молекула электролита. Сумма тѣхъ и другихъ, $N[1+(n-1)x]$, всегда больше N; кромѣ того, если самое воззрѣніе справедливо, она должна равняться коэффиціенту i Ванъ-т-Гоффа [7]). Слѣдовательно, мы должны имѣть возможность вычислять изъ электропроводности раствора какого-либо вещества его уклоненіе отъ приведенныхъ выше простыхъ законовъ.

Арреніусъ сдѣлалъ это вычисленіе для очень многихъ веществъ, для которыхъ были извѣстны проводимость и коэффиціентъ i (найденный какъ изъ осмотическихъ измѣреній, такъ и изъ пониженія точекъ замерзанія). Результатъ получился какъ нельзя болѣе благопріятный; найденное совпаденіе на столько разительно, что нельзя болѣе сомнѣваться въ вѣрности теоретической зависимости между этими двумя свойствами, взаимная связь которыхъ прежде никогда не подозрѣвалась.

Съ тѣмъ вмѣстѣ были побѣждены встрѣтившіяся въ теоріи препятствія. Правда, оставалось еще выяснить нѣсколько частностей, которыя казались въ противорѣчіи съ новыми воззрѣніями; но виною тому были скорѣе старые взгляды, чѣмъ новая теорія. Прежде всего, для химика представляется немыслимымъ, чтобы напр. въ водномъ растворѣ хлористаго калія могли содержаться свободный хлоръ и свободный калій, такъ какъ первый-де имѣетъ зеленый цвѣтъ, а «свободный» калій тотчасъ сильнѣйшимъ образомъ реагируетъ въ водою.

На это должно замѣтить, что іоны электролитовъ никоимъ образомъ нельзя смѣшивать съ элементами въ ихъ свобод-

номъ состояніи. Свободный хлоръ, который мы знаемъ, отвѣчаетъ формулѣ Cl_2, тогда какъ въ растворѣ хлористаго калія онъ содержится въ видѣ Cl. Далѣе — и это главное — іоны въ растворахъ электролита содержатъ огромные электрическіе заряды, которые сообщаютъ имъ совсѣмъ другія свойства, нежели какія они имѣютъ въ ненаэлектризованномъ состояніи. Всѣ возраженія въ этомъ направленіи хорошо устраняются даннымъ мною недавно доказательствомъ, что можно получать растворы, въ которыхъ будетъ содержаться избытокъ свободнаго калія или свободнаго хлора. Доказательство основывается на законѣ Фарадея, по которому передвиженіе электричества можетъ происходить въ электролитахъ не иначе, какъ при одновременномъ передвиженіи іонъ. Наэлектризовать электролитически-проводящее тѣло, хотя-бы чрезъ вліяніе, напр. положительно, невозможно безъ того, чтобы въ немъ не накопился избытокъ положительно заряженныхъ іонъ. Въ заряженномъ положительно растворѣ хлористаго калія должны непремѣнно содержаться свободные положительно заряженные атомы калія. Въ ихъ присутствіи легко убѣдиться; стóитъ только отнять у нихъ электрическій зарядъ, вводя въ жидкость проволоку, сообщенную съ землею, — и калій тотчасъ пріобрѣтаетъ свои обыкновенныя свойства: онъ дѣйствуетъ на воду съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ гидрата калія, — оба вещества появляются у проволоки.

Это разсмотрѣніе позволяетъ намъ — принимая въ разсчетъ, что въ отношеніи электризаціи чрезъ вліяніе, внутренней проводимости, электродинамическаго дѣйствія на разстояніи и т. д. электролиты вполнѣ сходны съ металлическими проводниками — сдѣлать заключеніе въ слѣдующей узаконенной формѣ:

A. Электричество свободно перемѣщается въ электролитахъ.

B. Электричество перемѣщается въ электролитахъ не иначе, какъ вмѣстѣ съ іонами.

C. Слѣдовательно, іоны свободно перемѣщаются въ электролитахъ.

Такимъ образомъ предположеніе, сдѣланное теоріей Аррениуса, находитъ прочное подтвержденіе и съ физической стороны, а вмѣстѣ съ тѣмъ подтверждается объясненіе, почему электролиты отступаютъ отъ простыхъ законовъ, которымъ подчиняются растворы.

Итакъ обѣ теоріи, въ ихъ взаимномъ согласіи и взаимодѣйствіи, можно было разсматривать, какъ нѣчто въ высшей степени обогащавшее науку. Но значеніе теоріи лучше всего проявляется въ томъ, что она въ состояніи дать намъ отчетъ и о такихъ явленіяхъ, которыя не были приняты во вниманіе при ея установкѣ. Мы укажемъ на двѣ области явленій: законъ разбавленія электролитовъ и диффузію.

Для всѣхъ тѣхъ бинарныхъ электролитовъ, которые являются сравнительно дурными проводниками, въ особенности для слабыхъ кислотъ и основаній, мною эмпирически найденъ фактъ, что ихъ электропроводимость измѣняется съ разведеніемъ раствора по одинаковому закону; удалось еще доказать, что тотъ-же законъ приложимъ ко всѣмъ вообще бинарнымъ электролитамъ. По теоріи-же Аррениуса возрастаніе проводимости съ разбавленіемъ раствора объясняется тѣмъ, что вмѣстѣ съ увеличеніемъ объема должна возрастать диссоціація, а потому и число проводящихъ молекулъ. А по отношенію къ газамъ удалось еще прежде, теоретически и на опытѣ, установить законъ зависимости диссоціаціи отъ объема. Поэтому, если теорія растворовъ Ванъ-Гоффа вѣрна, то тотъ-же самый законъ долженъ примѣняться къ диссоціаціи веществъ въ растворахъ. Сравненіе закона диссоціаціи съ измѣреніями, сдѣланными мною болѣе чѣмъ надъ сотней веществъ, показало полнѣйшее согласіе; какъ отношеніе вообще, такъ и найденныя мною числа совершенно тождественны съ тѣми, которыя требуются теоріей диссоціаціи, и самая формула диссоціаціи могла быть

провѣрена гораздо шире, чѣмъ это когда-либо возможно было по отношенію къ газамъ.

Наконецъ, подтвержденіе, конечно, еще болѣе блестящее было дано въ самое послѣднее время работою Нернста (W. Nernst). Дѣло касается теоріи диффузіи растворенныхъ веществъ въ жидкость. Основной законъ ея уже давно былъ данъ Фикомъ. Законъ однако былъ чисто формальнаго характера; онъ, правда, давалъ понятіе о самомъ ходѣ явленія, но нисколько не указывалъ на причину диффузіи. Послѣдняго вопроса и касается именно теорія, предложенная Нернстомъ.

Растворъ, надъ которымъ находится чистая вода, можно сравнить, основываясь на развитыхъ въ нашей статьѣ взглядахъ, съ нѣкоторымъ количествомъ газа, граничащимъ съ пустотою. Въ обоихъ случаяхъ тотчасъ начинается движеніе, стремящееся заполнить все пространство; но въ газахъ оно кончается въ нѣсколько мгновеній, тогда какъ въ жидкостяхъ длится недѣли и мѣсяцы. Такъ какъ въ обоихъ случаяхъ при одинаковыхъ условіяхъ дѣйствуютъ равныя давленія, то надо заключить, что движенію растворѣннаго вещества въ растворителѣ противодѣйствуютъ чрезвычайно сильныя сопротивленія въ формѣ тренія. Такія-же сопротивленія являются и при другомъ передвиженіи, а именно — іонъ при электролизѣ. Но въ этомъ случаѣ ихъ можно измѣрить со всею строгостью, ибо намъ извѣстны электрическія силы, которыми мы пользуемся, а изъ проводимости мы можемъ вычислить скорость іонъ подъ вліяніемъ опредѣленныхъ электродвижущихъ силъ. Кольраушъ (F. Kohlrausch) уже давно вычислилъ эти сопротивленія и указалъ на ихъ огромную величину (которая обусловливается малостью молекулъ и большимъ числомъ ихъ).

Теперь, если мы вычислимъ, съ какими скоростями должны будутъ двигаться частицы, находящіяся подъ дѣйствіемъ тѣхъ давленій, которыя выходятъ изъ теоріи Ван-т-Гоффа, и испытывающія при этомъ сопротивленія, найденныя Кольраушемъ, то мы получимъ тѣ-же числа, которыя найдены опытомъ для скорости диффузіи.

Этимъ, слѣдовательно, возводятся новые мостки между самыми различными областями явленій, а теоріи дается новая опора.

Оглядываясь на совокупность явленій, обнимаемыхъ и объясняемыхъ теоріей, изъ которыхъ мы могли здѣсь указать только самое существенное, никто, конечно, не усомнится, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ научнымъ обобщеніемъ величайшаго значенія. Ибо теорія не только рисуетъ намъ общую качественную картину соотношеній, но позволяетъ выразить числомъ каждую частность; ея торжество заключается именно въ доказанной зависимости между разнообразнѣйшими свойствами, выраженными численно. Если, далѣе, припомнить, что всѣ эти плоды теорія принесла уже въ немногіе годы своего существованія — ей не исполнилось еще пятилѣтія [8]) — то не только окажется вѣрною мысль, высказанная во введеніи къ статьѣ, но можно даже утверждать, что послѣ основанія механической теоріи теплоты въ физическихъ наукахъ не было ни одного столь многообъемлющаго ряда идей, какъ теорія растворовъ Ван-т-Гоффа и Аррениуса *).

ПРИМѢЧАНІЯ ПЕРЕВОДЧИКА.

[1]) По закону Авогадро: молекулярныя количества газовъ при одинаковой температурѣ и одинаковомъ давленіи занимаютъ равные объемы.

[2]) По поводу этого вычисленія должно замѣтить, что 1 граммъ сахара въ вышеупомянутомъ 1% растворѣ (при 6,8°) занимаетъ объемъ въ 100,6 куб. сант. Слѣдовательно, вопросъ сводится къ такому: даны $^2/_{342}$ грамма водорода, занимающіе при 6,8° объемъ въ

---

*) Читатели, которые пожелаютъ ближе познакомиться съ экспериментальнымъ и теоретическимъ обоснованіемъ изложенныхъ теорій, найдутъ это въ журналѣ Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig bei W. Engelmann) за 1887 и 1888 годы.

100,6 куб. сант.; найти давленіе газа. Если x будетъ это давленіе, то

$$\frac{1000.\left(1+\frac{6,8}{273}\right).\ 760}{0,0896\,.\,171\,.\,x} = 100,6,\ \text{откуда}\ x = 505\ \text{мм. ртути.}$$

³) Вотъ напр. на выдержку нѣсколько сопоставленій изъ статьи Ван-т-Гоффа (van't Hoff: «Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen».—Zeitschrift für Physikalische Chemie, I Band (1887) p. 493):

Температура (t).	Осмотическое давленіе.	0,649 (1 + 0,00367 t).
6,8°	0,664 атмосф.	0,665 атм.
15,5	0,684 »	0,686 »
36	0,746 »	0,735 »

Второй столбецъ содержитъ осмотическія давленія сахара въ 1% растворѣ по наблюденіямъ Пфеффера, третій — упругія давленія водорода, вычисленныя такъ, какъ показано выше (см. примѣч. 3).

⁴) Положимъ, что вѣса выражены въ килограммахъ, объемы — въ куб. метрахъ, а давленія — въ килограммахъ на кв. метръ. Такъ какъ молекулярныя количества разныхъ газовъ, выраженныя въ килограммахъ, занимаютъ объемъ въ 22,3 куб. метра при 0° (273° по абсолютному счету температуръ) и давленіи 1 атмосферы (10330 килогр. на кв. метръ) то формула $PV = RT$ даетъ

$$10330.\ 22,3 = R.\ 273\ \text{и отсюда}\ R = 845,$$

такъ что для молекулярныхъ количествъ *газовъ* формула будетъ

$$PV = 845\ T\ \text{или}\ PV = 845\ (273 + t),$$

гдѣ t — температура, считаемая отъ 0° C.

⁵) Вотъ данныя для нѣсколькихъ растворителей изъ вышеупомянутой статьи Ван-т-Гоффа (стр. 497):

Растворитель:	$t = \frac{0.02\ T^2}{W}$	Молекулярное пониженіе (по Раулю)
Вода	18,9	18,5
Уксусная кислота	38 8	38,6
Муравьиная »	28,4	27,7
Бензолъ	53	50
Нитробензолъ	69,5	70,7

⁶) О коэффиціентахъ сродства см. W. Ostwald: «Lehrbuch der Allgemeinen Chemie», II, 3 Buch, а также Zeitschrift für Physical. Chemie II (1888), p. 127.

⁷) Т. е. i, собственно, равняется количеству, стоящему въ скобкахъ, $1 + (n - 1)\ x$.

⁸) Работа Ван-т-Гоффа была представлена шведской Академіи наукъ въ октябрѣ 1885 года.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 16 марта 1889 года.



Начальный учебникъ химіи.

Начала химіи, изложенныя на небольшомъ числѣ примѣровъ,

Н. С. Дрентельна.

Отдѣлъ I. О химическомъ составѣ, съ 53 рис.

Спб. 1886 г. Ц. 1 руб. 25 коп.

Одобренъ Ученымъ Комитетомъ М. Н. П. какъ учебное пособіе для среднеучебныхъ заведеній.

ВВЕДЕНІЕ

къ изученію органической химіи,

Ремсена.

Переводъ съ англійскаго Н. С. Дрентельна.

Съ 17 рис. Спб. 1887 г. Ц. 2 р.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 17 марта 1889 года.